

文章编号:1673-9469(2010)03-0054-03

## 邢台矿区葛泉矿5#煤中铅和硒的赋存及富集

于海成,段杜娟,徐静,赵晶

(河北工程大学 河北省资源勘查重点实验室,河北 邯郸 056038)

**摘要:**以邢台矿区葛泉矿5#煤为研究对象,利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定煤中铅和硒的含量,利用扫描电镜(SEM)和光学显微镜观测煤中黄铁矿并测定煤样的镜质体反射率,对5#煤中铅和硒的赋存和富集进行了分析。结果表明邢台矿区葛泉矿5#煤中的铅和硒的含量均值分别为 $29.13\mu\text{g/g}$ 和 $3.99\mu\text{g/g}$ ,高于华北煤、贵州煤、中国煤和美国煤中铅和硒含量均值,富集系数分别为1.94和33.27,铅和硒主要富集在黄铁矿中。

**关键词:**葛泉矿;赋存;富集;铅;硒

**中图分类号:** TQ533.1

**文献标识码:** A

## Occurrence and enrichment of trace elements Pb and Se of 5# coal seam from Gequan mine, Xingtai coalfield

YU Hai-cheng, DUAN Du-juan, XU Jing, ZHAO Jing

(Key laboratory of Resource Exploration of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

**Abstract:** Occurrence and enrichment of Pb and Se in coal seam from Gequan Mine of Xingtai Coalfield were analyzed by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to determine the contents of Pb and Se in the coal, and using scanning electron microscope (SEM) and optical microscopy to observe pyrite and test vitrinite reflectance of the coal sample. The results show that the average concentration of Pb is  $29.13\mu\text{g/g}$  and Se  $3.99\mu\text{g/g}$ , which are both higher than those from North China, Guizhou Province and USA; the enrichment factors are up to 1.94 and 33.27 respectively, and mainly enriched in pyrite.

**Key words:** Gequan Mine; occurrence; enrichment; Pb; Se

铅和硒是煤中潜在的有毒有害元素,在煤的加工利用过程中会造成环境污染,但其富集到一定程度时则可以作为伴生矿产来开发利用。唐修义等<sup>[1]</sup>研究得出了中国煤中铅和硒的平均含量;代世峰等<sup>[2-3]</sup>提出中国华北和贵州煤中铅和硒的背景值;Finkelman<sup>[4]</sup>通过浮沉试验对煤中铅和硒的赋存状态进行了详细讨论;Howe等<sup>[5]</sup>通过微束质子X射线荧光分析,Dai<sup>[6]</sup>利用原子荧光光谱法分别对煤中的铅和硒富集机理进行了研究。本文以邢台矿区葛泉矿5#煤为研究对象,采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)、扫描电镜(SEM)和光学显微镜对样品中铅和硒的含量、富集和赋存进行分析,为5#煤的综合开发利用提供了

理论依据。

### 1 地质概况

葛泉煤矿属邯邢煤田,位于太行山隆起带与华北沉降区的过度地带。井田内主要开采的煤层为石炭系上统太原组、二叠系下统山西组,次为石炭系中统本溪组。太原组煤系地层主要有泥岩、砂岩、灰岩和煤系地层,厚度130.28~181.00m,该组含煤层数多达12层,其中可采煤层包括5#、7#、8#、9#,平均厚8.72m。5#煤层位于太原组中部,野青灰岩下8~10m,根据钻孔资料统计,煤层

收稿日期:2010-05-10

基金项目:河北省自然科学基金(D2008000727)

特约专稿

作者简介:于海成(1983-),男,河北省昌黎县人,硕士研究生,从事成矿规律方面的研究。

厚0.40~3.02m,平均1.51m。井田内发育地层由老至新依次为奥陶系中统马家沟组,石炭系中统本溪组、上统太原组,二叠系下统山西组、下统下石盒子组、上统上石盒子组及第四系层。

## 2 样品采集与实验方法

对葛泉煤矿太原组5#煤开采工作面从顶板到底板进行取样,采样地点煤层厚1.81m,共取煤样9个,样品规格20cm×10cm×10cm,根据取样地及样品所属煤层,从顶部到底部依次编号为G1~G9。样品在实验室条件下自然风干。

### 2.1 试验仪器

电感耦合等离子质谱仪(HR-ICP-MS Element I, Finnigan MAT 制造);JSM6360LV扫描电镜(SEM, 日本电子生产;分辨率:6nm;放大倍数:20-300,000);MPV-III光学显微镜(西德徕兹公司生产)。

### 2.2 试验方法

根据DZ/T0223-2001《电感耦合等离子质谱分析方法通则》测定样品中铅和硒的含量;煤中的黄铁矿由扫描电镜和光学显微镜观测;煤样的镜质体反射率采用光学显微镜测试。

## 3 结果与分析

### 3.1 工业分析

利用光学显微镜测出了5#煤的最大镜质体反射率为1.36,由GB5751-86《中国煤炭分类》<sup>[7]</sup>可知该煤为焦煤。根据GBJT15224.1-1994《煤炭质量分级煤炭灰分分级》<sup>[8]</sup>可判定研究区的煤属于中低灰分、中低硫、低磷煤;碳、氢是煤质的基本指标,各煤层均以碳元素为主(表1)。

### 3.2 赋存状态分析

矿物是煤中微量元素的主要载体,其种类、分布在很大程度上影响着微量元素的分布、赋存特征。铅具有亲硫性质,在煤中铅常以方铅矿、硒铅

矿以及与其他硫化物矿物相伴生的形式出现<sup>[10]</sup>。张军营<sup>[11]</sup>通过逐级化学提取试验得出,铅的赋存状态具有多样性,以硫化物结合态为主并按照硫化物结合态、碳酸盐结合态、有机态、离子交换态和水溶态依次降低;王运泉<sup>[12]</sup>认为铅主要赋存于黄铁矿中,且与原煤干燥基灰分、原煤干燥基全硫、原煤干燥基磷成正相关。

硒是煤中微量元素赋存状态置信度最高的几种元素之一,常以有机结合态和无机态形式存在,赋存形式以有机结合态为主,其次是以无机态分布于黄铁矿等硫化物以及硒化物中,赋存状态置信度为8<sup>[4]</sup>。Swaine和Goodarzi<sup>[13]</sup>研究表明硒在煤和富硒黑色页岩中主要以有机结合态和硫化物态存在,Huggins和Huffman<sup>[14]</sup>认为在新鲜煤中硒主要以元素硒和有机结合态存在。White等<sup>[15]</sup>用同步辐射X射线荧光光谱分析英国煤中黄铁矿中硒的平均含量为97μg/g,Plamer和Lyons<sup>[16]</sup>对欧美部分煤中矿物分析发现黄铁矿中硒含量远高于高岭石、伊利石和石英,代世峰<sup>[17]</sup>、李生盛<sup>[18]</sup>运用INNA分析了宁夏和山西河东煤田煤中黄铁矿中硒的平均含量分别为31.597μg/g和74.197μg/g,代世峰等<sup>[19]</sup>用逐级化学提取实验方法对峰峰矿区煤样进行研究,发现硒的赋存状态以硫化物结合态和碳酸盐结合态为主,硅铝化合物结合态占一定比例,其它状态的含量很低。

在SEM下发现样品中含有大量黄铁矿,单体形态呈五角十二面体(图1);在光学显微镜下发现样品中的黄铁矿主要以莓状、细粒分散状存在,且大多赋存于镜质组分中(图2)。根据铅和硒具有亲硫性质,说明在该煤层中黄铁矿是铅和硒的主要载体。

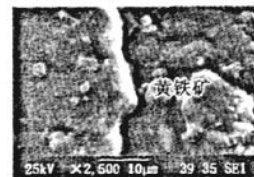


图1 黄铁矿, SEM  
Fig.1 Pyrite, SEM

表1 煤样的工业分析结果和元素分析结果<sup>[9]</sup>

Tab.1 The proximate analysis and ultimate analysis of samples

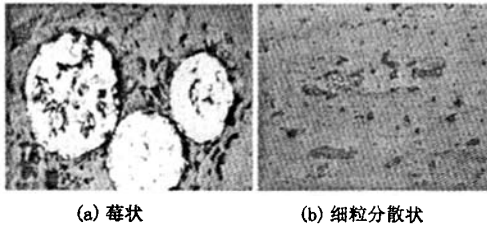
原煤干燥基 灰分/%	煤样挥发 份产率/%	原煤干燥 基全硫/%	原煤干燥 基磷分/%	原煤干燥无灰基 发热量/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	原煤干燥无灰 基碳含量/%	原煤干燥无灰 基氢含量/%
16.88	19.85	1.18	0.007	33.57	90.01	4.83

表2 葛泉矿5#煤中硒和铅的含量

Tab.2 Concentration of Se and Pb of the 5# coal in the Gequan Mine

元素	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	均值	EF	贵州 <sup>[4]</sup>	华北 <sup>[3]</sup>	中国 <sup>[2]</sup>	美国 <sup>[1]</sup>
硒	1.11	0.95	1.49	11.13	7.33	4.70	7.51	1.71	0	3.99	33.27	1.7	2.01	2	2.8
铅	7.46	5.22	8.59	25.04	43.29	82.73	24.71	35.55	29.56	29.13	1.94	15	18.32	13	11

注:EF-富集系数:EF=煤中微量元素含量/克拉克值



(a) 莓状 (b) 细粒分散状

图2 黄铁矿形态,油浸反射光×392

Fig.2 Morphology pyrite, reflected light, oil imm×392

### 3.3 铅和硒的富集

表2为5#煤的HR-ICP-MS测试结果,其中硒和铅的含量均值分别为 $3.99\mu\text{g/g}$ 和 $29.13\mu\text{g/g}$ ,高于华北煤、贵州煤、中国煤和美国煤的算术均值;富集系数分别为33.27和1.94;其中在G5中硒的含量最高,为 $11.13\mu\text{g/g}$ ;在G6中铅的含量最高,为 $82.73\mu\text{g/g}$ 。

## 4 结论

1) 葛泉矿5#煤中铅和硒含量均值分别为 $29.13\mu\text{g/g}$ 和 $3.99\mu\text{g/g}$ ,高于华北煤、贵州煤、中国煤和美国煤中铅和硒含量的算术均值。

2) 5#煤中铅和硒的主要载体为黄铁矿。

3) 5#煤中硒明显富集,EF为33.27,值得关注。

### 参考文献:

- [1] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中的微量元素[M]. 北京: 商务印书馆, 2004.
- [2] 代世峰, 任德贻, 李生盛, 等. 华北地台晚古生代煤中微量元素及As的分布[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(2): 111-114.
- [3] DAI S F, REN D Y, TANG Y G, et al. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 61(1/2): 119-137.
- [4] FINKELMAN R B. Mode of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence [J]. Fuel Process-

ing Technology, 1994, 39(1/3): 21-34.

- [5] HOWER J C, ROBERTSON J D. Clausthalite in coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 53(4): 219-225.
- [6] DAI S F, CHOU C L, YUE M, et al. Mineralogy and geochemistry of a late Permian coal in the Dafang coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids[J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 61(3/4): 241-258.
- [7] GB 5751-86, 中国煤炭分类[S].
- [8] GB JT15224.1-1994, 煤炭质量分级煤炭灰分分级[S].
- [9] 樊怀仁. 邢台矿业(集团)有限责任公司葛泉矿矿井地质报告[R]. 西安: 西安科技学院, 1999.
- [10] 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006
- [11] 张军营. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2010.
- [12] 王运泉. 煤及其燃烧产物中微量元素分布赋存特征研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2006
- [13] SWAINE D J. Trace Element in coal [M]. London: Butterworths, 1990.
- [14] HUGGINS F E, HUFFMAN G P. Modes of occurrence of trace elements in coal from EXAFS spectroscopy [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 32(1/4): 31-53.
- [15] WHITE R NESMITH J V, SPEARS D A, et al. Analysis of iron sulfides from UK coal by synchrotron radiation X-ray fluorescence[J]. Fuel, 1989, 68(11): 1480-1486.
- [16] PALMER C A, LYONS P C. Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INNA: Implications for removing environmentally sensitive elements from coal [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 32(14): 151-166.
- [17] 代世峰. 煤中伴生元素的地球化学习性与富集模式[D]. 北京: 中国矿业大学, 2004.
- [18] 李生胜. 鄂尔多斯盆地东缘晚古生代煤中微量元素地球化学研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2006.
- [19] 代世峰, 任德贻, 刘建荣, 等. 河北峰峰矿区煤中微量有害元素的赋存与分布[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(4): 358-361.

(责任编辑 马立)

作者: [于海成](#), [段杜娟](#), [徐静](#), [赵晶](#), [Hai-cheng](#), [DUAN Du-juan](#), [XU Jing](#), [ZHAO Jing](#)  
作者单位: [河北工程大学](#), [河北省资源勘查重点实验室](#), [河北, 邯郸, 056038](#)  
刊名: [河北工程大学学报\(自然科学版\)](#)   
英文刊名: [JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING \(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)  
年, 卷(期): 2010, 27 (3)

## 参考文献(19条)

1. [唐修义;黄文辉](#) [中国煤中的微量元素](#) 2004
2. [代世峰;任德贻;李生盛](#) [华北地台晚古生代煤中微量元素及As的分布](#)[期刊论文]-[中国矿业大学学报](#) 2003 (02)
3. [DAI S F;REN D Y;TANG Y G](#) [Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China](#)[外文期刊] 2005 (1/2)
4. [FINKELMAN R B](#) [Mode of occurrence of potentially hazardous elements in coal:levels of confidence](#) 1994 (1/3)
5. [HOWER J C;ROBERTSON J D](#) [Clausthalite in coal](#)[外文期刊] 2003 (04)
6. [DAI S F;CHOU C L;YUE M](#) [Mineralogy and geochemistry of a late Permian coal in the Dafang coalfield, Guizhou, China:influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids](#)[外文期刊] 2005 (3/4)
7. [GB 5751-86](#). [中国煤炭分类](#)
8. [GB JT15224. 1-1994](#). [煤炭质量分级煤炭灰分分级](#)
9. [樊怀仁](#) [邢台矿业\(集团\)有限责任公司葛泉矿矿井地质报告](#) 1999
10. [任德贻;赵峰华;代世峰](#) [煤的微量元素地球化学](#) 2006
11. [张军营](#) [煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究](#)[学位论文] 2010
12. [王运泉](#) [煤及其燃烧产物中微量元素分布赋存特征研究](#)[学位论文] 2006
13. [SWAINE D J](#) [Trace Element in coal](#) 1990
14. [HUGGINS F E;HUFFMAN G P](#) [Modes of occurrence of trace elements in coal from EXAFS spectroscopy](#) 1996 (1/4)
15. [WHITE R NESMITH J V;SPEARS D A](#) [Analysis of iron sulfides from UK coal by synchrotron radiation X-ray fluorescence](#)[外文期刊] 1989 (11)
16. [PALMER C A;LYONS P C](#) [Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INNA:Implications for removing environmentally sensitive elements from coal](#) 1996 (14)
17. [代世峰](#) [煤中伴生元素的地球化学习性与富集模式](#) 2004
18. [李生胜](#) [鄂尔多斯盆地东缘晚古生代煤中微量元素地球化学研究](#) 2006
19. [代世峰;任德贻;刘建荣](#) [河北峰峰矿区煤中微量有害元素的赋存与分布](#)[期刊论文]-[中国矿业大学学报](#) 2003 (04)

## 本文读者也读过(4条)

1. [宋晓艳](#). [王恩元](#). [刘贞堂](#). [李忠辉](#). [贾慧霖](#). [SONG Xiao-yan](#). [WANG En-yuan](#). [LIU Zhen-tang](#). [LI Zhong-hui](#). [JIA Hui-lin](#) [冲击倾向煤破坏断口微观特征及其机理研究](#)[期刊论文]-[中国矿业大学学报](#) 2008, 37 (6)
2. [张素新](#). [肖红艳](#). [ZHANG Su-xin](#). [XIAO Hong-yan](#) [煤储层中微孔隙和微裂隙的扫描电镜研究](#)[期刊论文]-[电子显微学报](#) 2000, 19 (4)
3. [李启博](#) [刘柏谦](#). [LI Qi-bo](#). [LIU Bai-qian](#) [不同煤质煤颗粒流化床燃烧过程的微观结构演化扫描电镜分析](#)[期刊论

文]-[锅炉技术](#)2008, 39(5)

4. [赵洪宝](#), [杨胜利](#), [仲淑姮](#), [ZHAO Hong-bao](#), [YANG Sheng-li](#), [ZHONG Shu-heng](#) [突出煤样声发射特性及发射源试验研究](#)[期刊论文]-[采矿与安全工程学报](#)2010, 27(4)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_hbjzkjyxb201003014.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjzkjyxb201003014.aspx)